

POWERED BY **Dialog****Plasticised aminoplast resin compsns - contg. alkyd having low acid number, derived from acids and alcohols****Patent Assignee: BRITISH IND PLASTICS LTD****Patent Family**

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|------|--------|------|
| DE 2460223 | A | 19750710 | | | | 197529 | B |
| SE 7415758 | A | 19750728 | | | | 197534 | |
| JP 50098954 | A | 19750806 | | | | 197540 | |
| FR 2256207 | A | 19750829 | | | | 197542 | |
| ZA 7407886 | A | 19751030 | | | | 197606 | |
| IT 1026071 | B | 19780920 | | | | 197849 | |

Priority Applications (Number Kind Date): GB 7360150 A (19731229)**Abstract:**

DE 2460223 A

Thermosetting moulding compsns. contain an unhardened aminoplast resin and an alkyd plasticiser having acid no. <10 (pref. <1) and contg. (i) a mono-, di- or tricarboxylic acid component, esp. a benzene dicarboxylic acid and/or a 4-9C aliphatic dicarboxylic acid, (ii) an alcohol with 1-4 OH gps., esp. a 2-10C diol or triol, and (III) totally <20 (<10) esp. <7 acid alcohol units. Pref. plasticiser quantity is <10 (<5) wt.%/wt. plasticiser + aminoplast resin. Use of alkyd plasticiser leads to mouldings having low free water content but good flow-properties.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1398288

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 256 207

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 42822

(54) Composition de matières plastiques thermodurcissable contenant une résine aminoplaste et un plastifiant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 61/20, 67/02//C 08 J 5/00.

(22) Date de dépôt 26 décembre 1974, à 12 h 44 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 29 décembre 1973, n. 60.150/1973 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 25-7-1975.

(71) Déposant : Société dite : BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion, L. Robida et G. Foldès.

La présente invention concerne des améliorations concernant des compositions de résine aminoplaste plastifiées.

On sait que pour préparer des matières à mouler de type aminoplaste il est nécessaire d'incorporer à la composition un plastifiant pour lui conférer des propriétés satisfaisantes de mise en oeuvre. Le plastifiant doit être totalement compatible avec la résine aminoplaste pour conférer aux articles moulés un bon brillant et une bonne finition superficielle et pour améliorer l'écoulement de la matière pendant le moulage. Relativement peu de composés satisfont à toutes les conditions qu'on exige d'un bon plastifiant et beaucoup d'entre eux ne sont pas économiques dans les utilisations industrielles.

L'invention concerne des compositions de matières plastiques therm durcissables constituées de :

- 15 (a) un plastifiant comportant un alkyde qui est pratiquement dépourvu de radicaux $-COOH$ et qui a :
- (1) un composant acide choisi parmi les acides mono-, di- et tricarboxyliques,
 - (2) un composant alcoolique choisi parmi les alcools renfermant un à quatre radicaux hydroxy et
 - 20 (3) ne comporte pas au total plus de 20 motifs acides et alcools ; et
- (b) une résine aminoplaste non durcie.

On préfère que l'alkyde ne renferme pas au total plus de 15 et mieux plus de 10 et tout particulièrement plus de 7 motifs acides et alcools.

Il est évident que le terme "motifs acides et alcools" désigne les fragments dérivant des composants acides et alcooliques qui sont présents sous forme combinée dans l'alkyde.

30 Le composant acide est de préférence un acide benzènedicarboxylique et/ou un acide aliphatique dicarboxylique renfermant 4 à 9 atomes de carbone et le composant alcoolique est de préférence un diol ou un triol renfermant 2 à 10 atomes de carbone.

L'alkyde peut avoir un poids moléculaire de 250 à 800 ou 35 même plus ; on préfère des alkydes ayant des poids moléculaires compris dans la gamme de 250 à 400. Le rapport molaire du composant acide au composant alcoolique peut varier de façon correspondante par exemple entre $1/2$ et $3/4$.

Des alkydes convenant comme plastifiants des résines urée-40 formaldéhyde et des résines mélamine-formaldéhyde sont des alkydes

à base d'acide adipique et d'acides phtaliques tels que le poly(téréphtalate d'éthylène), le poly(phtalate de glycéryle) et le poly(adipate de glycéryle) ; les autres alkydes conviennent pour les résines mélamine-formaldéhyde mais non pour les résines urée-formaldéhyde.

Dans certains cas, on préfère "modifier" le plastifiant par exemple en utilisant un mélange d'alkydes ou un alkyde comportant un ou plusieurs composants acides avec deux composants alcooliques ou plus ou un alkyde comportant un ou plusieurs composants alcooliques avec deux composants acides ou plus.

Par exemple, on peut modifier de deux façons le poly(téréphtalate d'éthylène).

(1) On peut remplacer une partie de l'éthylèneglycol par du propylèneglycol, du glycérol ou du butanediol-1,4 en obtenant des alkydes qui sont d'excellents plastifiants de certaines résines mélamine-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde lorsque le rapport molaire glycol/acide est de 2/1 et que l'éthylèneglycol constitue 75 moles % du composant glycolique (alcoolique). Cependant, lorsque le propylèneglycol ou le glycérol constitue 50 moles % du composant glycolique les alkydes conviennent beaucoup moins bien comme plastifiants.

(2) En remplaçant jusqu'à 50 moles % du composant téréphtalate (acide) par un composant phtalate (correspondant à l'un quelconque des acides phtaliques) on peut obtenir de bons plastifiants pour les résines urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde ; en remplaçant les mêmes proportions par un adipate (dérivant de l'acide adipique) on obtient de bons plastifiants des résines mélamine-formaldéhyde mais si on n'ajoute pas également du glycérol (en obtenant un système à quatre composants) ces alkydes ne conviennent pas pour la plastification des résines urée-formaldéhyde.

Dans les systèmes à quatre composants, on préfère qu'au moins une mole de glycérol soit présente par mole d'acide adipique si l'alkyde doit être suffisamment compatible avec une résine urée-formaldéhyde.

De façon semblable, on a modifié de l'adipate de diglycéryle avec de l'éthylène et des propylèneglycols et du butanediol-1,4 ainsi qu'avec du néopentylglycol dans un rapport molaire du glycol à l'acide de 2/1. Lorsque le glycérol constitue 75 moles % du composant glycolique, on peut obtenir de bonnes compositions à mouler sauf dans le cas où on utilise du néopentylglycol qui donne

un alkyde modifié incompatible avec les résines urée-formaldéhyde. Lorsque l'éthylèneglycol constitue 50 moles % du composant glycolique, on peut obtenir des compositions satisfaisantes. On a remplacé avec de bons résultats 33 moles % de l'acide adipique par de 5 l'anhydride phtalique et 20 mole % par de l'acide azélaïque dans ce type d'alkydes.

Cependant, l'azélate de diglycéryle compatible avec les résines de mélamine-formaldéhyde est incompatible avec les résines urée-formaldéhyde.

10 De façon générale on obtient les résultats optimaux pour chaque type d'alkyde lorsque l'alkyde a un indice d'acide très faible, c'est-à-dire inférieur à 1,0 mais on peut obtenir des compositions satisfaisantes lorsque l'indice d'acide est quelque peu plus élevé. Par exemple, selon l'invention on a utilisé des 15 alkydes à base d'adipate de diglycéryle ayant des indices d'acides d'environ 7,0. On considère que ces alkydes, c'est-à-dire ceux ayant un indice d'acide inférieur à 10, sont pratiquement dépourvus de radicaux -COOH comme indiqué ci-dessus. On peut abaisser les indices d'acide en faisant réagir l'alkyde avec un composant 20 réagissant avec les radicaux acides carboxyliques tel que par exemple le carbonate d'éthylène ou un époxyde tel que la substance vendue sous la dénomination commerciale de Cardura 'E'.

De façon générale, on choisit également les alkydes utilisés en fonction de leur coût. L'incorporation de petites proportions 25 d'autres composants ayant des propriétés plastifiantes n'est pas exclue.

L'alkyde est généralement présent à raison d'environ 5 % ou moins par rapport au poids total de l'alkyde et de la résine mais si on le désire il peut être présent en quantité plus élevée pouvant 30 atteindre par exemple jusqu'à 10 % en poids. La quantité totale des plastifiants (c'est-à-dire de l'alkyde et des autres plastifiants utilisés dans une composition) ne doit pas de façon générale dépasser 10 % en poids.

Les polyesters de type alkyde du commerce ne conviennent généralement pas comme plastifiants des résines aminoplastes par 35 suite de leur caractère hydrophobe.

Les exemples suivants illustrent à titre non limitatif des modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES A et B

40 On prépare des alkydes à base de téraphthalate en faisant

réagir du téréphtalate de diméthyle avec de l'éthylèneglycol ou de l'éthylèneglycol et du glycérol en présence de 0,1 % en poids d'un catalyseur acide dans les proportions molaires indiquées ci-dessous jusqu'à ce que la quantité de méthanol libéré indique que les réactions d'estérification sont achevées. Dans tous les cas, le produit est un solide blanc.

| | | |
|--------------------------------|----------------|---------|
| (a). Téréphtalate de diméthyle | | 2 moles |
| Ethylèneglycol | | 3 moles |
| (b). Téréphtalate de diméthyle | | 2 moles |
| 10 | Ethylèneglycol | 3 moles |
| | Glycérol | 1 mole |

EXEMPLE C et D

On prépare des alkydes à base d'adipate en faisant réagir l'acide adipique avec le glycérol ou avec le glycérol et l'éthylène-
15 glycol dans les proportions molaires indiquées ci-dessous, jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit soit inférieur à 5. Dans tous les cas le produit est un liquide jaune.

| | | |
|---------------------|---------------------|---------|
| (c). Acide adipique | | 1 mole |
| Glycérol | | 2 moles |
| 20 | (d). Acide adipique | 2 moles |
| | Glycérol | 3 moles |
| | Ethylèneglycol | 1 mole |

EXEMPLE E

On prépare un alkyde à base d'orthophtalate en faisant réagir
25 deux moles de glycérol avec une mole d'anhydride phtalique jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit soit inférieur à 5. Le produit est un liquide visqueux.

EXEMPLE 1 à 5.

On prépare cinq résines urée-formaldéhyde plastifiées par un
30 alkyde en mélangeant 10 parties en poids de chacun des alkydes ci-dessus avec 210 parties d'une résine urée-formaldéhyde présentant un rapport molaire de l'urée au formaldéhyde de 1/1,33 et une teneur en matières solides de 62,5 % et dans chaque cas on mélange la résine obtenue avec 70 parties de pâte à papier, 3 parties d'
35 un catalyseur, 4 parties d'un tampon et 1 partie d'un agent de déroulage. On sèche le mélange à 80°C dans une étuve à air jusqu'à ce que la teneur en eau libre/d^{soit} environ 1 % et on broie les grains en une poudre fine. On extrude la poudre et on broie finement la

BAD ORIGINAL
COPY

matière extrudée en obtenant un composé à mouler granulaire.

EXEMPLE COMPARATIF.

On prépare un composé à mouler granulaire en opérant comme ci-dessus sans alkyde.

5 EXEMPLES 6 à 10.

On prépare 5 résines mélamine-formaldéhyde plastifiées par un alkyde en mélangeant 10 parties en poids de chacun des alkydes ci-dessus avec 230 parties d'une résine mélamine-formaldéhyde présentant un rapport molaire de la mélamine au formaldéhyde de 1/2 et ayant une teneur en matières solides de 57 %; on mélange la résine obtenue dans chaque cas avec 62 parties de pâte à papier et 1 partie d'un agent de démoulage et on traite le mélange obtenu comme précédemment décrit pour les résines urée-formaldéhyde.

Les résultats d'essais réalisés sur ces compositions à mouler 15 figurent dans le tableau suivant : (Voir tableau page suivante).

Nota :

Std = exemple comparatif.

- (1) - épaisseur d'un disque obtenu par pressage de 80 g de matière avec une force de 28 tonnes.
- 20 (2) - selon la norme British Standard 2782 méthode 106B.
- (3) - selon la norme British Standard 2782 méthode 106E.

On sait que l'on peut produire des matières à mouler ayant de bonnes propriétés d'écoulement en utilisant des teneurs élevées en eau libre, mais ces matières ont l'inconvénient de présenter une 25 stabilité dimensionnelle médiocre. Si on abaisse la teneur en eau libre à une valeur conférant une bonne stabilité, la matière obtenue présente souvent d'autres inconvénients, tels qu'une aptitude réduite au moulage, et on peut alors utiliser un plastifiant ou un autre additif pour supprimer ou réduire ces inconvénients.

30 Le tableau ci-dessus montre que l'on peut obtenir des matières à mouler à base d'aminoplaste à faible teneur en eau libre présentant de bonnes caractéristiques d'écoulement en utilisant un alkyde comme plastifiant.

Les plastifiants choisis comme exemples ci-dessus sont bien 35 moins coûteux que les plastifiants actuellement utilisés dans l'industrie et ils possèdent une grande diversité d'emploi.

BAD ORIGINAL

COPY

TABLEAU

| Exemple | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | A | B | C | D | E | A | B | C | D | E |
| Alkyde % pondéral d'eau libre | 1,1 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,6 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 0,9 |
| Ecoulement (mm) (1) | 0,91 | 0,84 | 0,74 | 0,76 | 0,97 | 0,89 | 0,81 | 0,84 | 0,79 | 0,94 |
| Retrait au moulage (2) | 0,62 | 0,60 | 0,75 | 0,72 | 0,60 | 0,75 | 0,72 | 0,60 | 0,68 | 0,90 |
| Retrait ultérieur (3) | 0,45 | 0,55 | 0,75 | 0,55 | 0,65 | 0,85 | 0,30 | 0,75 | 0,50 | 0,68 |
| Aspect de la surface | bon | bon | bon | bon | bon | très mé- diocre | bon | bon | bon | bon |

REVENDEICATIONS

1. Composition de matières plastiques thermodurcissable constituée d'une résine aminoplaste non durcie et d'un plastifiant, caractérisée en ce que le plastifiant est constitué d'un alkyde
5 ayant un indice d'acide inférieur à 10 et qui a :
 - (1) un composant acide choisi parmi les acides mono-, di- et tricarboxyliques,
 - (2) un composant alcoolique choisi parmi les alcools renfermant 1 à 4 radicaux -OH et
- 10 (3) au total pas plus de 20 motifs acides et alcools.
2. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alkyde ne renferme pas au total plus de 7 motifs acides et alcools.
3. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon
15 la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composant acide est un acide benzènedicarboxylique et/ou un acide dicarboxylique aliphatique renfermant 4 à 9 atomes de carbone.
4. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce
20 que le composant alcoolique est un diol ou un triol renfermant 2 à 10 atomes de carbone.
5. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alkyde a un poids moléculaire compris dans la gamme de 250
25 à 800.
6. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire du composant acide au composant alcoolique est compris dans la gamme de 1/2 à 3/4.
- 30 7. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alkyde a un indice d'acide inférieur à 1,0.
8. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce
35 que l'alkyde est un alkyde d'indice d'acide relativement élevé que l'on a modifié pour abaisser cet indice par réaction de ses radicaux acides carboxyliques avec du carbonate d'éthylène ou un époxyde.
9. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon
40 une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce

que le plastifiant est présent en une quantité ne dépassant pas 10 % du poids du plastifiant et de la résine aminoplaste.

10. Composition de matières plastiques thermodurcissable selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alkyde est présent en une quantité ne dépassant pas 5 % du poids du plastifiant et de la résine aminoplaste.

FR2272143

ANSWER 1 OF 2 CAPLUS

ACCESSION NUMBER: 1976:136630 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 84:136630
 TITLE: Plasticizer-containing thermoplastic polyamide or copolyamide masses
 INVENTOR(S): Boehm, Walter; Meier, Ludwig; Stuehlen, Ferdinand
 PATENT ASSIGNEE(S): BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.
 SOURCE: Ger. Offen., 6 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------------|------|----------|-----------------|--------------|
| DE 2424681 | A1 | 19751211 | DE 1974-2424681 | 19740521 |
| DE 2424681 | B2 | 19800221 | | |
| DE 2424681 | C3 | 19801023 | | |
| FR 2272143 | A1 | 19751219 | FR 1975-15821 | 19750521 <-- |
| FR 2272143 | B3 | 19781201 | | |

PRIORITY APPLN. INFO.: DE 1974-2424681 A 19740521
 AB Adipic acid-caprolactam-hexamethylenediamine copolymer (I) [24993-04-2] or polylauro lactam [25038-74-8] contg. PhSO₂NHBU [3622-84-2] or 2-ethylhexyl 4-hydroxybenzoate [5153-25-3] plasticizer was mixed with hexanamine hydrochloride (II) [142-81-4] or butanamine hydrochloride [3858-78-4] to prep. a tough compn. contg. fine crystals or mixed with butanamine hydrosulfate [36892-20-3] to prep. a brittle material contg. large crystals. Thus, 20 g I was mixed with 20 g PhSO₂NHBU and 0.2 g II at 180° to prep. a tough material.

ANSWER 2 OF 2 WPIX

ACCESSION NUMBER: 1975-83345W [51] WPIX
 TITLE: Plasticised thermoplastic (co)polyamide matls - contg hydrochloric or sulphuric acid (amine salts) as crystallinity-controlling agents.
 DERWENT CLASS: A23 A60 E19 E36
 PATENT ASSIGNEE(S): (BADI) BASF AG
 COUNTRY COUNT: 2
 PATENT INFORMATION:

| PATENT NO | KIND | DATE | WEEK | LA | PG |
|------------|------|----------|-----------|----|-----|
| DE 2424681 | A | 19751211 | (197551)* | | |
| FR 2272143 | A | 19760123 | (197611) | | <-- |
| DE 2424681 | B | 19800221 | (198009) | | |

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1974-2424681 19740521

AN 1975-83345W [51] WPIX

AB DE 2424681 A UPAB: 19930831

Plasticised thermoplastic (co)polyamide materials contain 0.1-2 wt. %, based on total material, of hydrochloric or sulphuric acid, or an amine salt of these acids. The additive enables the properties of the plasticised (co)polyamide to be varied between finely crystalline, tough

STN Columbus

materials, when hydrochloric acid or one of its salts is used, and coarsely crystalline, brittle materials, when sulphuric acid or one of its salts is used. The latter materials can be easily comminuted.